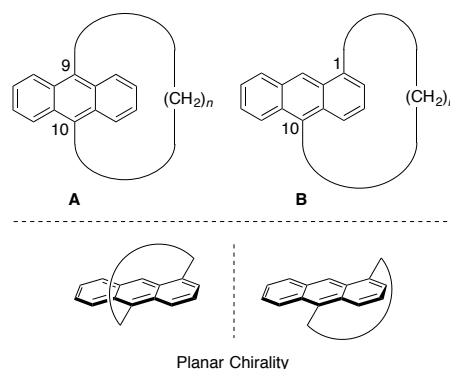


2016 年度 修士論文要旨

面不斉アントラセノファンの合成とその立体化学に関する研究

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 羽村研究室 西田 伊吹

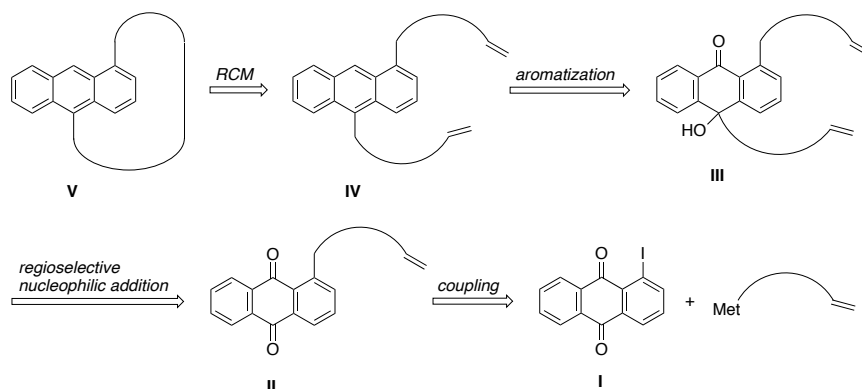
ポリアセンをアンサ鎖で架橋したアセノファンは、その特異な構造に起因する独特の反応性や物性の発現が期待される興味深い芳香族化合物である。しかし、その研究は、ベンゼン環のみから構成されるシクロファンに比べて、著しく未開拓であった。これは、多様なポリアセン骨格を効率良く構築するための合成法や芳香環上の望みの位置にアンサ鎖を導入するための位置選択的な官能基導入法が乏しいためである。これまでのところ、アントラセノファン **A**



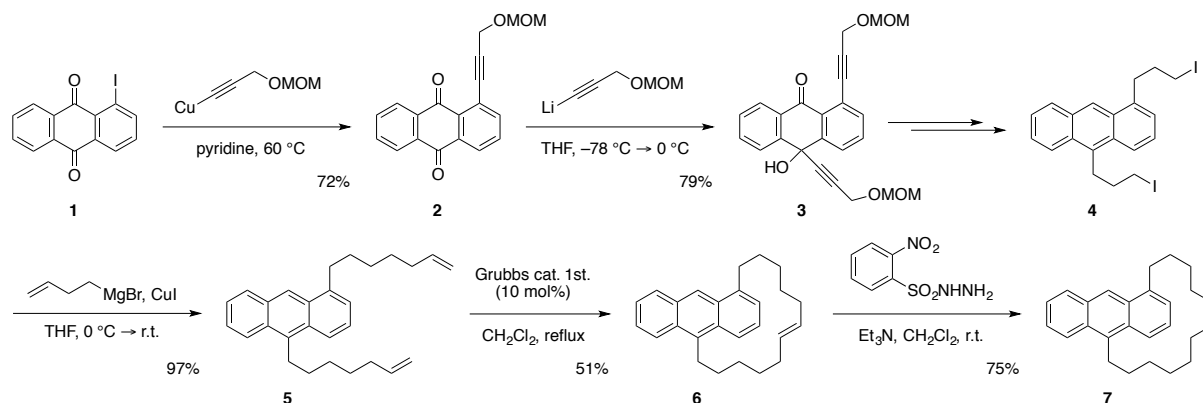
のように多環式芳香族骨格をアンサ鎖で対称に架橋したアセノファンの合成は報告されている。一方、アントラセンの非対称な位置をアンサ鎖で架橋した分子は、アントラセン面を不斉面とする面不斉の発現が期待されるが、その合成例は皆無である。これに対して、当研究室では特徴的な π 電子構造に由来する高い反応性をもつイソベンゾフランの環付加反応を利用した置換ポリアセンの自在合成法を開発している。このような背景の下、本修士研究では面不斉の発現が期待されるアセノファンとして、(1,10)アントラセノファン **B** に着目し、この合成と立体化学挙動を検討した。

1. (1, 10) アントラセノファンの合成

(1,10)アントラセノファン **V** の逆合成解析を示した。合成上の鍵となるアンサ鎖の構築は、長鎖アルケニル基を導入したアントラセン **IV** の分子内閉環メタセシスを利用することにした。また、二つの長鎖アルケニル基は、ヨードアントラキノン **I** と有機金属種とのカップリング反応およびアントラキノン **II** に対する求核付加反応によって位置選択的に導入できると考えた。



この合成戦略を元に、アンサ鎖長として炭素数 12 からなる(1,10)アントラセノファン **7** の合成を試みた。まず、文献既知の 1-ヨードアントラキノン **1** を出発物質として、これと銅アセチリドとのカップリング反応によって、1 位にアルキニル基を導入した。次に、アントラキノン **2** に対して、アルキニルリチウムを作用させたところ、立体障害の小さい 10 位カルボニル炭素への求核付加が選択的に進行し、ヒドロキシケトン **3** を得ることができた。続いて、数段階の変換を経てアントラセン **4** へと誘導した後、Grignard 反応剤を用いて炭素鎖を伸長し、アントラセン **5** を得た。さらに、末端の 2 つのオレフィン部分で、分子内閉環メタセシスを利用したアンサ鎖の構築を試みた。すなわち、アントラセン **5** に対して、高希釈条件下で第 1 世代 Grubbs 触媒を作用させ、加熱還流したところ、アンサ鎖内に二重結合部位を有するアントラセノフェン **6** を得ることができた。このアントラセノフェン **6** に対して、2-ニトロベンゼンスルホニルヒドラジドを作用させることで、二重結合部分を還元し、目的とするアントラセノファン **7** の合成を達成した。



2. 架橋鎖を伸長したアントラセノフェンの合成

次に、アントラセノフェン **6** よりもアンサ鎖の長いアントラセノフェンの合成を試みた。すなわち、上述の合成中間体であるジヨード体 **4** に対して適切な炭素数を持つ Grignard 反応剤を作用させ、カップリング反応によって炭素鎖を伸長した後、得られる環化前駆体 **8** と **9** の Grubbs 触媒を用いた閉環メタセシス反応により、アントラセノフェン **10** および **11** を合成することができた。

